

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



The
Patent
Office



PHOTOLUMINESCENT ELEMENT HAVING PHOTOCATALYST-CONTAINED LAYER, AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

Patent Number: JP2002015867
Publication date: 2002-01-18
Inventor(s): KISHIMOTO HIROSHI; ARAI KOJI
Applicant(s): DAINIPPON PRINTING CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2002015867
Application Number: JP20010122520 20010420
Priority Number(s):
IPC Classification: H05B33/10; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an EL element, capable of patterning thereof without deteriorating the light-emitting characteristics, and to provide a method of manufacturing the EL element.
SOLUTION: This EL element is formed of a substrate, a first electrode formed on the substrate, an EL layer formed on the first electrode, and a second electrode formed on the EL layer. At least one layer of the photocatalyst- contained layer is formed at any position between the substrate and the second electrode 2, and the photocatalyst-contained layer includes the light-emitting characteristic improving material.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-15867

(P2002-15867A)

(43)公開日 平成14年1月18日(2002.1.18)

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	3 K 0 0 7
33/12		33/12	A
33/14		33/14	A
			Z
33/22		33/22	B

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-122520(P2001-122520)
(22)出願日 平成13年4月20日(2001.4.20)
(31)優先権主張番号 特願2000-124063(P2000-124063)
(32)優先日 平成12年4月25日(2000.4.25)
(33)優先権主張国 日本(J P)

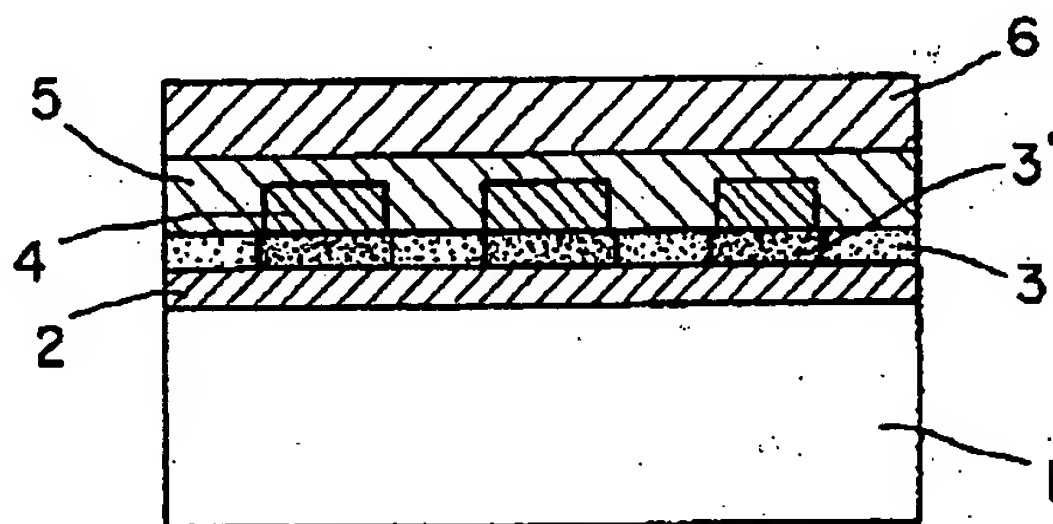
(71)出願人 000002897
大日本印刷株式会社
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(72)発明者 岸 本 比呂志
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
(72)発明者 新 井 浩 次
東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
大日本印刷株式会社内
(74)代理人 100075812
弁理士 吉武 賢次 (外3名)
Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB06 AB18 BA06
CA01 CB01 DA01 DB03 EB00
FA01

(54)【発明の名称】 光触媒含有層を有するE L素子とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 簡易な方法によるパターンニングが可能であって、しかも発光特性を低下させないE L素子とその製造方法の提供。

【解決手段】 基体と、前記基体上に形成された第1電極と、前記第1電極上に形成されたE L層と、前記E L層上に形成された第2電極から少なくともなるE L素子であって、前記基体と第2電極との間のいずれかの位置に光触媒含有層が少なくとも1層形成されてなり、前記光触媒含有層が発光特性向上物質を含む。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基体と、前記基体上に形成された第1電極と、前記第1電極上に形成されたE L層と、前記E L層上に形成された第2電極から少なくともなるE L素子であって、前記基体と第2電極との間のいずれかの位置に光触媒含有層が少なくとも1層形成されてなり、前記光触媒含有層が発光特性向上物質を含むことを特徴とする、E L素子。

【請求項2】前記光触媒含有層上に部分的に絶縁層が少なくとも1層形成されてなる、請求項1に記載のE L素子。

【請求項3】前記光触媒含有層上に部分的に光硬化樹脂または熱硬化性樹脂を含む材料からなる前記絶縁層が少なくとも1層形成され、前記絶縁層部分を非発光部とする、請求項2に記載のE L素子。

【請求項4】前記発光特性向上物質が金属塩からなる、請求項1に記載のE L素子。

【請求項5】前記発光特性向上物質が、FeまたはCuの金属塩を含むものである、請求項1に記載のE L素子。

【請求項6】請求項1に記載のE L素子を用いてなる、フルカラー表示のディスプレイ。

【請求項7】基体と、前記基体上に形成された第1電極と、前記第1電極上に形成された発光特性向上物質を含む光触媒含有層と、前記光触媒含有層上に形成されたE L層と、前記E L層上に形成された第2電極から少なくともなるE L素子の製造方法であって、

前記基体上に前記第1電極を形成する工程と、
前記第1電極上に、前記光触媒含有層を形成する工程と、

前記光触媒含有層をパターン状に露光して、濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、

前記光触媒含有層の露光部上に、E L層形成液を塗布してパターンニングされた前記E L層を形成する工程と、

前記E L層上に前記第2電極を形成する工程、とを含むE L素子の製造方法。

【請求項8】基体と、前記基体上に形成された第1電極と、前記第1電極上に形成された第1E L層と、前記第1E L層上に形成された発光特性向上物質を含む光触媒含有層と、前記光触媒含有層上に形成された第2E L層と、前記第2E L層上に形成された第2電極から少なくともなるE L素子の製造方法であって、

前記基体上に前記第1電極を形成する工程と、
前記第1電極上に、前記第1E L層を形成する工程と、
前記第1E L層上に、前記光触媒含有層を形成する工程と、

前記光触媒含有層をパターン状に露光して、濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、

前記光触媒含有層の露光部上に、前記第2E L層形成液を塗布してパターンニングされた前記第2E L層を形成す

る工程と、

前記第2E L層上に前記第2電極を形成する工程、とを含むE L素子の製造方法。

【請求項9】基体と、前記基体上に形成された発光特性向上物質を含む光触媒含有層と、前記光触媒含有層上に形成された第1電極と、前記第1電極上に形成されたE L層と、前記E L層上に形成された第2電極から少なくともなるE L素子の製造方法であって、

前記基体上に前記光触媒含有層を形成する工程と、
前記光触媒含有層をパターン状に露光して、濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、

前記光触媒含有層の露光部上に、前記第1電極形成液を塗布して、パターンニングされた前記第1電極を形成する工程と、

前記第1電極上に、前記E L層を形成する工程と、
前記E L層上に前記第2電極を形成する工程、とを含むE L素子の製造方法。

【請求項10】基体と、前記基体上に形成された第1電極と、前記第1電極上に形成されたE L層と、前記E L層上に形成された発光特性向上物質を含む光触媒含有層と、前記光触媒含有層上に形成された第2電極から少なくともなるE L素子の製造方法であって、

前記基体上に前記第1電極を形成する工程と、
前記第1電極上に、前記E L層を形成する工程と、
前記E L層上に、前記光触媒含有層を形成する工程と、
前記光触媒含有層をパターン状に露光して、濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、

前記光触媒含有層の露光部上に、前記第2電極形成液を塗布してパターンニングされた前記第2電極を形成する工程、とを含むE L素子の製造方法。

【請求項11】前記E L層形成液の溶媒が極性溶媒であって、前記E L層形成液の塗布をスピン塗布法、インクジェット法、ディップ塗布法、ブレードコート法および前記光触媒含有層への滴下から選ばれる方法によって行う、請求項7に記載のE L素子の製造方法。

【請求項12】前記第2E L層形成液の溶媒が極性溶媒であって、前記第2E L層形成液の塗布をスピン塗布法、インクジェット法、ディップ塗布法、ブレードコート法および前記光触媒含有層への滴下から選ばれる方法によって行う、請求項8に記載のE L素子の製造方法。

【請求項13】前記第1電極形成液の溶媒が極性溶媒であって、前記第1電極形成液の塗布をスピン塗布法、インクジェット法、ディップ塗布法、ブレードコート法および前記光触媒含有層への滴下から選ばれる方法によって行う、請求項9に記載のE L素子の製造方法。

【請求項14】前記第2電極形成液の溶媒が極性溶媒であって、前記第2電極形成液の塗布をスピン塗布法、インクジェット法、ディップ塗布法、ブレードコート法および前記光触媒含有層への滴下から選ばれる方法によって行う、請求項10に記載のE L素子の製造方法。

【請求項15】前記EL層形成液の塗布後のEL層のパターニングを、EL層形成液の固化前に基体を傾斜させる方法、エアーを吹き付ける方法および固化後に粘着テープを貼って剥がす方法から選ばれる方法によって行う、請求項7に記載のEL素子の製造方法。

【請求項16】前記第2EL層形成液の塗布後の第2EL層のパターニングを、第2EL層形成液の固化前に基体を傾斜させる方法、エアーを吹き付ける方法および固化後に粘着テープを貼って剥がす方法から選ばれる方法によって行う、請求項8に記載のEL素子の製造方法。

【請求項17】前記第1電極形成液の塗布後の第1電極のパターニングを、第1電極形成液の固化前に基体を傾斜させる方法、エアーを吹き付ける方法および固化後に粘着テープを貼って剥がす方法から選ばれる方法によって行う、請求項9に記載のEL素子の製造方法。

【請求項18】前記第2電極形成液の塗布後の第2電極のパターニングを、第2電極形成液の固化前に基体を傾斜させる方法、エアーを吹き付ける方法および固化後に粘着テープを貼って剥がす方法から選ばれる方法によって行う、請求項10に記載のEL素子の製造方法。

【請求項19】前記光触媒含有層が、光照射しない部位は撥水性および／または撥油性であるが、光照射した部位は濡れ性が向上するものである、請求項7～10のいずれか1項に記載のEL素子の製造方法。

【請求項20】前記発光特性向上物質が金属塩からなる、請求項7～10のいずれか1項に記載のEL素子の製造方法。

【請求項21】前記EL素子が、フルカラー表示のディスプレイであって、前記光触媒含有層の濡れ性の違いによるパターンに対応させてディスプレイの画素を形成する、請求項7または8に記載のEL素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、EL（エレクトロルミネッセンス）素子、特にディスプレイ装置に使用される有機薄膜EL素子に関する。

【0002】

【従来の技術】EL素子は自発光の面状表示素子としての使用が注目されている。その中でも、有機物質を発光材料として用いた有機薄膜ELディスプレイは、印加電圧が10V弱であっても高輝度な発光が実現するなど発光効率が高く、単純な素子構造で発光が可能で、特定のパターンを発光表示させる広告その他低価格の簡易表示用ディスプレイへの応用が期待されている。

【0003】しかしながら、EL素子を用いたディスプレイを実際に製造するにあたっては、電極や有機EL層のパターニングが必要であって、典型的にはフォトリソ工程や複雑なパターン成膜装置によるパターニング工程を要し、工程の複雑化やコストの上昇を招く。また有機

EL材料をマスク蒸着によりパターニングする方法では、高価格の真空装置が必要となり、歩留まりや、コストが問題となる。一方、インクジェット法によりパターン形成する方法は、工程は比較的簡便ではあるが、歩留まりや膜厚均一性の点で問題がある。また、広告用EL素子等多様な形状や大面積化が要求される場合には、生産性が著しく低下する問題がある。

【0004】このように、EL素子、特に有機ELディスプレイの製造においては、電極、有機EL層および絶縁層等のパターニングを行うために、工程数が非常に多くなり、歩留まり、生産性、コストの面で大きな課題を抱えている。

【0005】本発明者らは、以前にEL素子の製造工程において光触媒含有層を用い、その光触媒含有層にパターン露光することで濡れ性の違いによるパターンを形成し、そのパターンを利用してEL層、第1電極または第2電極を形成することにより前記課題を解決できることを見出した（特願2000-70493号）。しかしながら、光触媒含有層は基本的に絶縁性であり、EL素子のキャリア注入効率を低下させ、発光特性を低下させると考えられるため、光触媒含有層を用いたとしても発光特性を低下させないEL素子が求められている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の課題を解決するものであり、例えばスピンコート法またはディップコート法等などの簡易な方法によってパターニングが可能なEL素子であって、しかも発光特性を低下させないEL素子とその製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、光触媒含有層にパターン露光することで濡れ性の違いによるパターンを形成し、そのパターンを利用してEL層、第1電極または第2電極を形成するにあたり、光触媒含有層に発光特性向上物質を含ませることにより前記課題を解決できることを見出し本発明を完成させた。

【0008】したがって、本発明のEL素子は、基体と、前記基体上に形成された第1電極と、前記第1電極上に形成されたEL層と、前記EL層上に形成された第2電極から少なくともなるEL素子であって、前記基体と第2電極との間のいずれかの位置に光触媒含有層が少なくとも1層形成されてなり、前記光触媒含有層が発光特性向上物質を含むことを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】EL素子

本発明のEL素子は、前記のように、少なくとも基体と、第1電極と、EL層と、第2電極が積層されてなり、基体と第2電極との間のいずれかの位置に光触媒含有層が少なくとも1層形成されてなり、前記光触媒含有層が発光特性向上物質を含むものである。本発明のEL

素子は通常EL素子に用いることのある任意の層を含むことができる。また、EL素子が微細な画素をパターンニングするフルカラー表示のディスプレイであると、本発明の効果が大きく好ましい。

【0010】図1は、本発明のEL素子の一例の断面図であり、基体1上に順次第1電極2、光触媒含有層3、EL層5および第2電極6が積層されてなり、光触媒含有層3のうち濡れ性の変化した部分3'とEL層5の間には、別のEL層4が形成された構造になっている。

【0011】光触媒含有層

(光触媒含有層) 本発明において光触媒含有層とは、広く光照射によって濡れ性が今後変化し得る層および既に变化した層を意味する。また、光触媒とは、このような変化を引き起こすものであれば、どのような物質であってもよいが、後述する発光特性向上物質を含んでなる。光触媒含有層はパターン状に露光することにより、濡れ性の変化によるパターンを形成することができる。典型的には光照射しない部位は撥水性および/または撥油性であるが、光照射した部位は高親水性および/または高親油性となる。本発明においては、光触媒含有層の表面の濡れ性の違いによるパターンを利用して光触媒含有層上に設けられる層(EL層、第1電極、第2電極など)のパターンを簡便に、品質良く形成することができる。

【0012】また、本発明の光触媒含有層は、基体と第2電極との間であればどのような位置に設けられてもよく、例えば、基体と第1電極との間、第1電極とEL層との間、EL層が複数層からなる場合のそれらのEL層間またはEL層と第2電極との間が挙げられる。このうち光触媒含有層が第1電極とEL層との間に設けられ、EL層をパターンニングすることが好ましい。また、光触媒含有層は1層のみではなく複数層形成してもよく、その場合は、光触媒含有層上に形成される複数層のパターンニングが容易かつ高品質に実現できる。

【0013】光触媒含有層の膜厚は、薄すぎると濡れ性の違いが明確には発現しなくなりパターンニングが困難になること、厚すぎると正孔または電子の輸送を阻害しEL素子の発光に悪影響を及ぼすため、好ましくは50~2000Å、より好ましくは300~1000Åとする。

【0014】(濡れ性変化の原理) 本発明においては、光の照射によって近傍の物質(バインダーなど)に化学変化を起こすことが可能な光触媒を用いて、光照射を受けた部分に濡れ性の違いによるパターンを形成する。光触媒による作用機構は、必ずしも明確なものではないが、光の照射によって光触媒に生成したキャリアが、バインダーなどの化学構造を直接変化させ、あるいは酸素、水の存在下で生じた活性酸素種によってバインダーなどの化学構造を変化させることにより、表面の濡れ性が変化すると考えられる。

【0015】(発光特性向上物質) 本発明のEL素子の

光触媒含有層が含有する発光特性向上物質は、EL層の発光特性を高める物質、例えば発光層などのEL層への正孔または電子の注入を促進する物質であれば特に限定されない。本発明においては、発光特性向上物質を光触媒含有層に添加しても、意外にも光照射後の光触媒含有層の濡れ性にはほとんど影響しない。

【0016】光触媒含有層がEL層と陽極の間に設けられる場合有効な発光特性向上物質としては、典型的には、従来EL層の正孔注入層または陽極バッファ層に添加される正孔注入特性向上物質材料、例えばフェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアニン系、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体などが挙げられる。これら正孔注入特性向上物質の添加量は光触媒含有層の機能を損なわないように10~90重量%、より好ましくは30~70重量%とする。また、光触媒含有層がEL層と陽極の間に設けられる場合に有効な物質としては、例えば以下のような正孔輸送材料を挙げることができる。

【0017】<正孔輸送性材料>オキサジアゾール系、オキサゾール系、トリアゾール系、チアゾール系、トリフェニルメタン系、スチリル系、ピラゾリン系、ヒドラゾン系、芳香族アミン系、カルバゾール系、ポリビニルカルバゾール系、スチルベン系、エナミン系、アジン系、トリフェニルアミン系、ブタジエン系、多環芳香族化合物系、スチルベン二量体等、より好ましくは、ブタジエン系、エナミン系、ヒドラゾン系、トリフェニルアミン系がイオン化ポテンシャルが小さい点で好ましい。また、正孔輸送剤のうちπ共役系高分子としては、ポリアセチレン、ポリジアセチレン、ポリ(P-フェニレン)、ポリ(P-フェニレンスルフィド)、ポリ(P-フェニレンオキシド)、ポリ(1,6-ヘプタジイン)、ポリ(P-フェニレンビニレン)、ポリ(2,5-チエニレン)、ポリ(2,5-ピロール)、ポリ(m-フェニレンスルフィド)、ポリ(4,4'-ビフェニレン)等が挙げられる。電荷移動高分子錯体としては、ポリスチレン・AgClO₄、ポリビニルナフタレン・TCNE、ポリビニルナフタレン・P-CA、ポリフェニルナフタレン・DDQ、ポリビニルメシチレン・TCNE、ポリナフアセチレン・TCNE、ポリビニルアンラセン・Br₂、ポリビニルアンセラセン・I₂、ポリビニルアンセラセン・TNB、ポリジメチルアミノスチレン・CA、ポリビニルイミダゾール・CQ、ポリP-フェニレンI₂・ポリ-1-ビニルピリジン・I₂、ポリ-4-ビニルピリジン・I₂、ポリ-P-1-フェニレン・I₂、ポリビニルピリジウム・TCNQ等が挙げられる。また、低分子電荷移動錯体としては、TCNQ-TTF等が、金属錯体高分子としては、ポリ銅フタロシアニン等が挙げられる。これら正孔輸送性材料の添加

量は光触媒含有層の機能を損なわないため10～90重量%、より好ましくは30～70重量%とする。また、光触媒含有層がEL層と陰極の間に設けられる場合に有効な発光特性向上物質としては、典型的には、従来EL層の電子注入層または陰極バッファ層に添加される電子注入特性向上物質材料、例えばアルミニウム、フッ化リチウム、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、酸化アルミニウム、酸化ストロンチウム、カルシウム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなどの材料が挙げられる。またこれら電子注入特性向上物質の添加量は光触媒含有層の機能を損なわないため10～90重量%、より好ましくは30～70重量%とする。

【0018】また、光触媒含有層の配置位置にかかわらず添加して有効な物質としては、典型的には、従来のEL層の発光層に添加される以下のような発色材料が挙げられる。

【0019】<色素系>シクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー

<金属錯体系>アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ホルフィリン亜鉛錯体、ユーロビウム錯体、等、中心金属にAl、Zn、Be等または、Tb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体。

【0020】<高分子系>ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール等、ポリフルオレン誘導体またこれら発色材料の添加量は、光触媒含有層の機能を損なわないため10～90重量%、より好ましくは30～70重量%とする。

【0021】さらに、光触媒含有層の配置位置にかかわらず添加して有効な物質としては、以下のようなドーピング材料も挙げることができる。

【0022】<ドーピング材料>ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ホルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾン。これらドーピング材料の添加量は、光触媒含有層の機能を損なわないため10～90重

量%、より好ましくは30～70重量%とする。

【0023】また、以下の金属塩も挙げることができる。

【0024】<金属塩>また、有効な発光特性向上物質としては、以下の金属塩も挙げられる。 FeCl_2 、 FeCl_3 、 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 CrCl_3 、 NaN_3 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnCl_2 、 PbNO_3 、 RuCl_3 、 IrCl_4 、 $\text{Ir}(\text{NO}_3)_3$ 、 ScCl_3 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 H_2PtCl_6 、 RhCl_3 、 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Gb}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ 、 NbCl_5 、 ZrCl_4 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ 、 KNO_3 、 LiNO_3 、 HAsCl_4 、 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2$ 、 NiCl_3 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 CsNO_3 、 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 AgCl 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOAg}$ 、 AgNO_3 、 TlNO_3 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 。これらは光触媒含有層中の酸化チタンおよびバインダーの和の1重量部に対して0.001～10重量部、好ましくは0.1～1重量部添加するとよい。またFeまたはCuの金属塩、特に FeCl_2 、 FeCl_3 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ が発光特性向上に好ましい。

【0025】(光触媒材料) 本発明に用いられる光触媒材料としては、例えば光半導体として知られている酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)・チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)・酸化タングステン(WO_3)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、酸化鉄(Fe_2O_3)のような金属酸化物を挙げることができるが、特に酸化チタンが好ましい。酸化チタンは、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定であり、毒性もなく、入手も容易である点で有利である。

【0026】光触媒としての酸化チタンにおいては、アナターゼ型とルチル型のいずれも使用することができるが、アナターゼ型酸化チタンが好ましい。具体的には例えば、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル(石原産業(株)、STS-02、平均結晶子径7nm)、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル(日産化学、TA-15、平均結晶子径12nm)を挙げることができる。

【0027】光触媒含有層中の光触媒の量は1～80重量%であることが好ましく、30～65重量%であることがより好ましい。

【0028】(バインダー成分) 本発明の光触媒含有層に用いることのできるバインダーは、好ましくは主骨格

が前記光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものであり、例えば、(1)ゾルゲル反応等によりクロロまたはアルコキシシラン等を加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサン、あるいは(2)撥水性や撥油性に優れた反応性シリコーンを架橋したオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

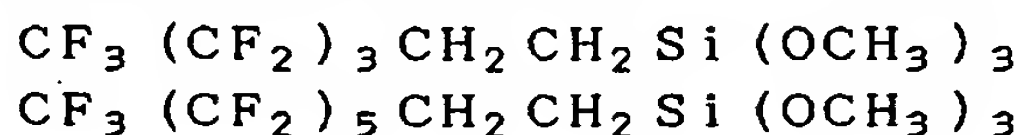
【0029】前記(1)の場合、一般式 $Y_n SiX_{4-n}$ ($n=1\sim 3$)で表される珪素化合物の1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解化合物が主体であることができる。前記一般式では、Yは例えばアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基またはエポキシ基であることができ、Xは例えばハロゲン、メトキシ基、エトキシ基、またはアセチル基であることができる。

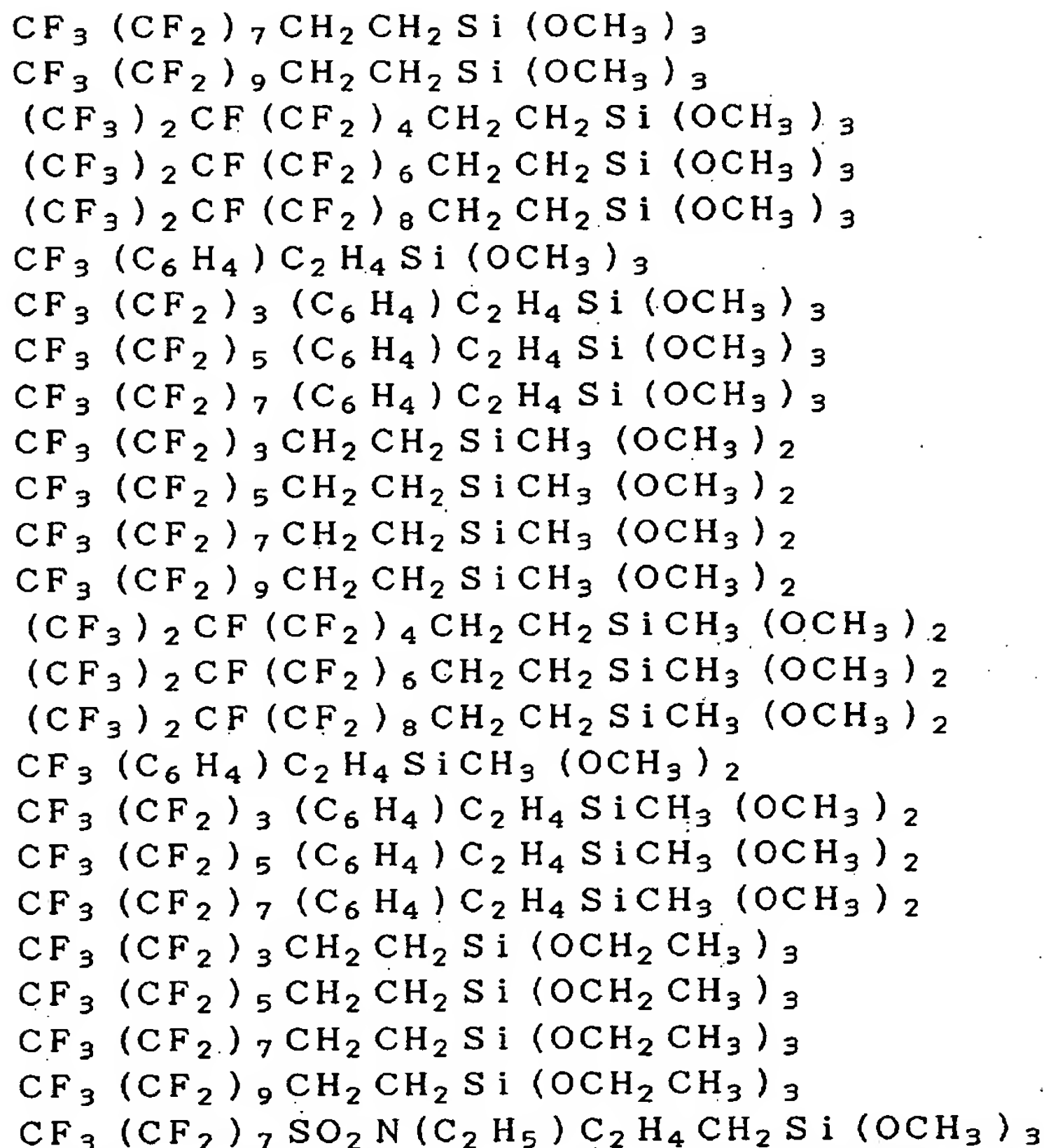
【0030】具体的には、メチルトリクロルシラン、メチルトリブROMシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリトープトキシシラン；エチルトリクロルシラン、エチルトリブROMシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリトープトキシシラン； n -プロピルトリクロルシラン、 n -プロピルトリブROMシラン、 n -プロピルトリメトキシシラン、 n -プロピルトリエトキシシラン、 n -プロピルトリイソプロポキシシラン、 n -プロピルトリトープトキシシラン； n -ヘキシルトリクロルシラン、 n -ヘキシルトリブROMシラン、 n -ヘキシルトリメトキシシラン、 n -ヘキシルトリエトキシシラン、 n -ヘキシルトリイソプロポキシシラン、 n -ヘキシルトリトープトキシシラン； n -デシルトリクロルシラン、 n -デシルトリブROMシラン、 n -デシルトリメトキシシラン、 n -デシルトリエトキシシラン、 n -デシルトリイソプロポキシシラン、 n -デシルトリトープトキシシラン； n -オクタデシルトリクロルシラン、 n -オクタデシルトリブROMシラン、 n -オクタデシルトリメトキシシラン、 n -オクタデシルトリエトキシシラン、 n -オクタデシルトリイソプロポキシシラン、 n -オクタデシルトリトープトキシシラン；フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブROMシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリトープトキシシラン；テトラクロルシラン、テトラブROMシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラトープトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン；ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブROMシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン；ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブROMシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニ

ルジエトキシシラン；フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブROMシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン；トリクロルヒドロシラン、トリブROMヒドロシラン、トリメトキシヒドロシラン、トリエトキシヒドロシラン、トリイソプロポキシヒドロシラン、トリトープトキシヒドロシラン；ビニルトリクロルシラン、ビニルトリブROMシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリトープトキシシラン；トリフルオロプロピルトリクロルシラン、トリフルオロプロピルトリブROMシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリイソプロポキシシラン、トリフルオロプロピルトリトープトキシシラン； γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリトープトキシシラン； γ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリトープトキシシラン； γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -アミノプロピルトリトープトキシシラン； γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリイソプロポキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリトープトキシシラン； β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン；および、それらの部分加水分解物；およびそれらの混合物を挙げることができる。

【0031】また、バインダーとして、特に好ましくはフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンを用いることができ、具体的には、下記のフルオロアルキルシランの1種または2種以上の加水分解縮合物、共加水分解縮合物が挙げられ、また、一般にフッ素系シランカップリング剤として知られているものを使用してもよい。

【0032】





上記のようなフルオロアルキル基を含有するポリシロキサンをバインダーとして用いることにより、光触媒含有層の非光照射部の親水性および親油性が大きく向上する。

【0033】前記(2)の反応性シリコーンとしては、下記一般式で表される骨格を持つ化合物を挙げることができる。

【0034】 $-(\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{O})_n-$
ただし、 n は2以上の整数、 R^1 、 R^2 はそれぞれ炭素数1~10の置換もしくは非置換のアルキル、アルケニル、アリールあるいはシアノアルキル基であることができる。好ましくは全体の40モル%以下がビニル、フェニル、ハロゲン化フェニルであることができる。また、 R^1 および/または R^2 がメチル基であるものが表面エネルギーが最も小さくなるので好ましく、好ましくはメチル基が60モル%以上であり、鎖末端または側鎖には、分子鎖中に少なくとも1個以上の水酸基などの反応性基を有する。

【0035】また、前記のオルガノポリシロキサンとともにジメチルポリシロキサンのような架橋反応を起こさない安定なオルガノシリコン化合物をバインダーに混合してもよい。

【0036】(光触媒含有層に用いるその他の成分)本発明に用いられる光触媒含有層には、未露光部の濡れ性を低下させるため界面活性剤を含有させることができ

る。この界面活性剤は光触媒により分解除去されるものであれば限定されないが、具体的には、好ましくは例えば日本サーファクタント工業製：NIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系の界面活性剤、デュボン社製：ZONYL FSN、FSO、旭硝子製：サーフロンS-141、145、大日本インキ製：メガファックF-141、144、ネオス製：フタージェントF-200、F251、ダイキン工業製：ユニダインDS-401、402、スリーエム製：フロラードFC-170、176等のフッ素系あるいはシリコーン系の非イオン界面活性剤を挙げることができる。また、カチオン系、アニオン系、両性界面活性剤を用いることもできる。

【0037】また、本発明に好適に用いられる光触媒含有層には、他の成分、例えば、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレンゴム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ナイロン、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンズイミダゾール、ポリアクリロニトリル、エピクロルヒドリン、ポリサルファイド、ポリイソブレン等のオリゴマー、ポリマーを含むことができ

る。

【0038】さらに、本発明に用いられる光触媒含有層には、光触媒の光活性を増感させる成分である増感色素を含んでいてもよい。このような増感色素の添加により、低い露光量で濡れ性を変化させるあるいは異なる波長の露光で濡れ性を変化させることができる。

【0039】(光触媒含有層の形成方法) 光触媒含有層の形成方法は特に限定されないが、例えば光触媒を含んだ塗布液を、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコートなどの方法により基材に塗布して形成することができる。

【0040】光触媒等を含む塗布液を用いる場合に、塗布液に使用することができる溶剤は、光触媒溶液と混合し、正孔注入材料、正孔輸送材料を溶解するものであり、このような溶剤であれば、白濁その他の現象によるパターンニング特性の低下を防ぐことができる。このような光触媒等を含む塗布溶剤としては、例えばエタノール、イソプロパノール等のアルコール類、アセトン、アセトニトリル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、ジオキサン、エチレングリコール、ヘキサメチル燐酸トリアミド、ピリジン、テトラヒドロフラン、N-メチルピロリジノン等およびこれらの混合溶媒を挙げることができる。

【0041】(光触媒を作用させる照射光線) 光触媒を作用させるための照射光線は、光触媒を励起することができる。このようなものとしては紫外線、可視光線、赤外線その他、これらの光線よりもさらに短波長または長波長の電磁波、放射線であることができる。

【0042】例えば光触媒として、アナターゼ型チタニアを用いる場合は、励起波長が380nm以下にあるので、光触媒の励起は紫外線により行うことができる。このような紫外線を発するものとしては水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマレーザー、その他の紫外線光源を使用することができる。

【0043】EL層

本発明のEL素子に設けられるEL層は、エレクトロルミネッセンスを起こすものであれば限定されない。また、EL層は第1電極上(第1電極と第2電極の間)に設けられるが、第1電極上に直接設けられたものであっても、必要に応じ第1電極とEL層との間に光触媒含有層あるいは他の層を介在させたものであってもよい。

【0044】本発明のEL層はさらに、その構成要素として、必須の層として発光層、任意の層として、発光層に正孔を輸送する正孔輸送層および電子を輸送する電子輸送層(これらはまとめて、電荷輸送層とよぶことがある)、ならびに、発光層または正孔輸送層に正孔を注入する正孔注入層および発光層または電子輸送層に電子を注入する電子注入層(これらはまとめて、電荷注入層と

よぶことがある)を設けることができる。

【0045】これらEL層を構成する材料としては物質それ自体としては光触媒含有層に添加できる物質として前述したものもあるが、例えば以下のものが挙げられる。

【0046】(発光層)

<色素系>シクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環化合物、ピリジン環化合物、ペリノン誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー

<金属錯体系>アルミキノリノール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ボルフィリン亜鉛錯体、ユーロビウム錯体、等、中心金属にAl、Zn、Be等または、Tb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体。

【0047】<高分子系>ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール等、ポリフルオレン誘導体

(ドーピング材料) ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ボルフィリン誘導体、スチリル系色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾン

(正孔注入層(陽極バッファ材料)) フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアニン系、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体

(電子注入層(陰極バッファ材料)) アルミリチウム、フッ化リチウム、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、酸化アルミニウム、酸化ストロンチウム、カルシウム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム

(EL層内の隔壁層材料) EL層には隔壁を設けることもでき、この隔壁は、異なる色を発光するEL層を組み合わせるときに特に有用である。このような材料としては、感光性ポリイミド樹脂、アクリル系樹脂、他、光硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、撓水性樹脂などが挙げられる。

【0048】第1電極および第2電極

本明細書においては、基体上に先に設ける電極を第1電

極、その後EL層上に設ける電極を第2電極と呼ぶ。これらの電極は、特に限定されないが、好ましくは、電極は陽極と陰極からなり、この場合第1電極は陽極、陰極のいずれであってもよい。陽極と陰極のどちらか一方が、透明または、半透明であり、陽極としては、正孔が注入し易いように仕事関数の大きい導電性材料が好ましく、逆に陰極としては、電子が注入し易いように仕事関数の小さい導電性材料が好ましい。また、複数の材料を混合させてもよい。いずれの電極も、抵抗はできるだけ小さいものが好ましく、一般には、金属材料が用いられるが、有機物あるいは無機化合物を用いてもよい。

【0049】具体的には好ましい陽極材料は、ITO、酸化インジウム、金、ポリアニリン、陰極材料としては、マグネシウム合金(MgAg他)、アルミニウム合金(AlLi、AlCa、AlMg他)、金属カルシウムが挙げられる。

【0050】基体

本発明において基体とは、その上に電極やEL層が設けられるものであり、所望により透明材料からなることができるが、不透明材料であってもよい。本発明のEL素子においては、基体は第1電極そのものであるが、通常は強度を保持する基体の表面に第1電極が、直接または中間層を介して設けられる。

【0051】絶縁層

本発明のEL素子の好適態様においては、光触媒含有層上に部分的に絶縁層を少なくとも1層形成することができる。この絶縁層は好ましくは紫外線硬化樹脂などの光硬化樹脂または熱硬化性樹脂を含む材料からなり、この絶縁層部分を非発光部としてパターン形成することができる。

【0052】製造方法

本発明のEL素子の製造方法は、光触媒含有層上にEL層が設けられる態様においては、基体上に第1電極を形成する工程と、前記第1電極上に、光触媒含有層を形成する工程と、前記光触媒含有層をパターン状に露光して、濡れ性の違いによるパターンを形成する工程と、前記光触媒含有層の露光部上に、EL層形成液を塗布してパターニングされた前記EL層を形成する工程と、前記EL層上に前記第2電極を形成する工程とを含む製造方法である。

【0053】本発明の複数のEL層の間に光触媒含有層が設けられる態様のEL素子は、上記の方法において、第1電極上のかわりに第1EL層上に光触媒含有層を形成し、光触媒含有層の露光部上に、第2EL層形成液を塗布して、パターニングされた前記第2EL層を形成する工程を含む以外は、上記方法と同様に製造できる。

【0054】本発明の光触媒含有層上に第1電極が設けられる態様のEL素子は、上記の方法において、第1電極(塗布液1、光触媒含有層形成液)

極上のかわりに基体上に光触媒含有層を形成し、光触媒含有層の露光部上に、前記第1電極形成液を塗布して、パターニングされた前記第1電極を形成する工程を含む以外は、上記方法と同様に製造できる。

【0055】本発明の光触媒含有層上に第2電極が設けられる態様のEL素子は、上記の方法において、第1電極上のかわりにEL層上に光触媒含有層を形成し、光触媒含有層の露光部上に、前記第2電極形成液を塗布して、パターニングされた前記第2電極を形成する工程を含む以外は、上記方法と同様に製造できる。

【0056】本発明の光触媒含有層上に絶縁層を設ける態様のEL素子は、光触媒含有層の露光部上に、絶縁層形成液を塗布してパターニングされた絶縁層形成液を、乾燥、熱硬化、光硬化などの方法で硬化して絶縁層を形成する工程を含む以外は、上記方法と同様に製造できる。

【0057】また、光触媒含有層とその上に形成される層以外は、通常のEL素子の製造法によることができる。

【0058】塗布液の溶媒

光触媒含有層上に各層を形成するために塗布される液体、例えばEL層形成液、第1電極形成液、第2電極形成液(これらはまとめて塗布液と呼ぶ)は、溶媒が、水などの極性溶媒であることが好ましい。このような極性溶媒を用いた塗布液は、光触媒含有層の露光部との濡れ性が高く、かつ未露光部とははじきあう傾向が強く、塗布液をパターニングする上で有利である。

【0059】塗布方法

光触媒含有層への塗布液の塗布は、スピン塗布法、インクジェット法、ディップ塗布法、ブレードコート法および光触媒含有層への滴下が挙げられる。

【0060】パターニング方法

光触媒含有層上に形成されるEL層、第1電極、第2電極などの層のパターニングは、固化前の塗布液の状態でパターニングを行う方法の他、固化後の層形成された状態で濡れ性の低い部分のみを剥離して行うこともできる。具体的には例えば、固形化前に基体を傾斜させる方法、エアーを吹き付ける方法、固形化後に粘着テープを貼って剥がす方法などが挙げられる。

【0061】濡れ性パターンと画素

本発明のEL素子が、フルカラー表示のディスプレイである場合には、好ましくは、光触媒含有層の濡れ性の違いによるパターンに対応させてディスプレイの画素を形成させる。

【0062】

【実施例】実施例1

下記の塗布用溶液を調製した。

【0063】

イソプロピルアルコール	3重量部
フルオロアルコキシラン (トーケムプロダクツ (株) 製MF-160E)	0.014重量部
アナターゼ型チタニアゾル (石原産業 (株) 製ST-K03)	2重量部

上記各材料を順に混合し、100℃で20分間加熱攪拌したものをイソプロピルアルコール10重量部で希釈し、これを塗布液1 (なお、光触媒の略称をDSRともいう) とした。

【0064】 (塗布液2および塗布液3、発光特性向上物質入り光触媒含有層形成液) 上記塗布液1とポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート水分散液 (略称PEDOT/PSS、商品名Baytron PTPAI4083、バイエル社) を重量比でそれぞれ2対1、1対2で混合したものをそれぞれ塗布液2、3とした。

【0065】 (塗布液4、発光特性向上物質層形成液) 上記の3, 4-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート水分散液 (Baytron PTPAI4083) 単独を塗布液4とした。

【0066】 (塗布液5、EL層形成液)

ポリフルオレン誘導体 キシレン	1重量部 66.67重量部
--------------------	------------------

以下の方法でポリフルオレン誘導体を合成した。

【0067】 乾燥窒素気流下、フルオレン5.0g (30mmol) を乾燥テトラヒドロフランに溶解させ、-78℃でこれに1.6Mノルマルブチルリチウムヘキサン溶液22ml (35mmol) を滴下後、-78℃で1時間攪拌した。続いてこれにノルマルヘキシルブロミド4.9ml (35mmol) を滴下し、-78℃で1時間、さらに室温で1時間攪拌した。続いて同様に-78℃でこれに1.6Mノルマルブチルリチウムヘキサン溶液22ml (35mmol) を滴下後、-78℃で1時間攪拌した。続いてこれにノルマルヘキシルブロミド4.9ml (35mmol) を滴下し、-78℃で1時間、さらに室温で1時間攪拌した。氷零下で水を滴下後、酢酸エチルで抽出し、硫酸マグネシウムで脱水乾燥後溶媒を留去した。これをヘキサンで再結晶することにより9, 9-ジヘキシルフルオレン9.5g (95%) を得た。

【0068】 9, 9-ジヘキシルフルオレン2.0g (6.0mmol)、塩化鉄 (III) 0.02g (0.12mmol) をクロロホルム9mlに溶解させ、遮光下0℃で攪拌したものにクロロホルム3mlに溶解させた臭素1.2gを滴下した。これを室温で18時間攪拌後、チオ硫酸ナトリウム水溶液で洗浄し、硫酸マグネシウムで脱水乾燥後溶媒を留去した。残存物をカラムクロマトグラフィー (溶離液: ヘキサン) で分離精製することにより、2, 7-ジプロモ-9, 9-ジヘキシルフルオレン2.4g (92%) を得た。

【0069】 乾燥窒素気流下、2, 7-ジプロモ-9, 9-ジヘキシルフルオレン2.0g (4.0mmol) を乾燥テトラヒドロフラン40mlに溶解させ、氷零下でこれに1.6Mノルマルブチルリチウムヘキサン溶液5.3ml (8.4mmol) を滴下後、0℃で1時間攪拌した。続いてこれに2-イソプロポキシ-4, 4,

5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボラン2.0ml (10mmol) を滴下し、0℃で1時間、さらに室温で12時間攪拌した。氷零下で水を滴下後、ジエチルエーテルで抽出し、硫酸マグネシウムで脱水乾燥後溶媒を留去した。残存物をエタノールで洗浄後、エタノール/ヘキサン混合溶液で再結晶することにより2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボラン-2-イル)-9, 9-ジヘキシルフルオレン1.4g (60%) を得た。

【0070】 乾燥窒素気流下、2, 7-ビス (4, 4, 5, 5-テトラメチル-1, 3, 2-ジオキサボラン-2-イル)-9, 9-ジヘキシルフルオレン0.53gと2, 7-ジプロモ-9, 9-ジヘキシルフルオレン0.45g、テトラキス (トリスフェニルフォスフィン) バラジウム0.02gを乾燥トルエン18mlに溶解させ、これに2M炭酸ナトリウム水溶液27mlを加えた後、100℃で48時間加熱攪拌した。冷却後これをメタノールに注ぎ、固形分を希薄塩酸水溶液で洗浄した後、アセトンを溶媒としてソックスレー還流器で溶解成分を除去し不溶部を分離した。これをクロロホルムに溶解させ、メタノールで再沈殿を行うことにより、目的とするポリフルオレン誘導体を得た。

【0071】 中央に12mm幅の帯状にバターニングされたITOガラス基板に洗浄および表面処理を施し、その上に塗布液1、2、3、4をそれぞれスピンコート成膜した。

【0072】 これらをクリーンオープン中150℃で10分間加熱し、乾燥および焼成することにより膜厚50nmの薄膜をそれぞれ形成した。

【0073】 続いて、塗布液1、2、3からなる膜について、高圧水銀灯 (主波長365nm) により照射量5000mJで露光を行った。

【0074】 さらにこれらおよび塗布液4からなる膜の

上に、上記の塗布液5をスピンコーターにより塗布し、100 nmの薄膜を形成した。

【0075】最後にITOのパターンと直交するように上部電極として、LiF 0.5 nm、アルミニウム150 nmをマスク蒸着した。

【0076】次にITO電極上部Al電極をアドレス電極として駆動させることにより、発光を観測した。

【0077】作製した素子の発光特性を測定したところ、
(塗布液6、光触媒含有層形成溶液)

イソプロピルアルコール	19.5重量部
フルオロアルコキシラン (トーケムプロダクツ (株) 製 MF-160E)	0.42重量部
アナターゼ型チタニアゾル (石原産業 (株) 製 ST-K03)	2重量部
塩酸 (1M)	4重量部

上記各材料を順に混合し、100℃で1時間加熱攪拌したものを塗布液6とした。

【0080】(塗布液7、発光特性向上物質入り光触媒含有層形成液) 上記塗布液1とポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート水分散液 (Baytron PTPAI4083) を重量比2:1で混合したものを塗布液7とした。

【0081】(塗布液8、発光特性向上物質 (金属塩) 入り光触媒含有層形成液) 上記塗布液1に塩化第二鉄を0.02 g添加したものを塗布液8とした。

【0082】(塗布液9、発光特性向上物質層形成溶液) 上記塗布液7で発光特性向上物質として用いたポリ3, 4-エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート水分散液 (Baytron PTPAI4083) のみの液を塗布液9とした。なお、この塗布液9は有機EL素子において正孔輸送材料として用いられているが、光露光によるパターンニング特性は有しているものではない。

【0083】中央に12 mm幅の帯状にパターンニングされたITOガラス基板に洗浄および表面処理を施し、その上に塗布液6、7、8、9をそれぞれスピンコーターにより成膜した。

【0084】これらを、クリーンオーブン中150℃で15分間加熱し、乾燥および焼成することで膜厚50 nmの薄膜をそれぞれ形成した。

【0085】続いて、塗布液7、8、9からなる膜については、高圧水銀灯 (波長365 nm) により照射量5000 mJで露光を行った。

【0086】この後、上記露光を行った塗布液6、7、8からなる膜と塗布液9からなる膜の上に上記の塗布液5をスピンコートにより塗布し、100 nmの薄膜を形成した。

【0087】最後にITOパターンと直交するように上部電極として、LiFを0.5 nm、アルミニウムを150 nmをマスク蒸着した。

ろ、図2に示すような輝度-電圧特性が得られた。光触媒含有層に発光特性向上物質を含ませることにより、発光開始電圧が低くなり、同印加電圧における輝度も高まることが分かる。

【0078】実施例2

下記の塗布溶液を調製した。

【0079】

【0088】次にITO電極上部Al電極をアドレス電極として駆動させることにより、発光を観察した。

【0089】作製した素子の発光特性を測定したところ、図3に示すような輝度-電圧特性、図4に示すような発光効率-電圧特性が得られた。塗布液6、7の結果の比較から解るように、光触媒含有層に発光特性向上物質を混合することにより、発光開始電圧が低くなり、また、発光効率も若干向上した。

【0090】更に光触媒含有層に発光特性向上物質である金属塩 (塩化第二鉄) を添加することにより (塗布液8)、発光特性向上物質のみを用いたEL素子 (塗布液9) と発光開始電圧は同じで、更に最高輝度が2倍以上、また発光効率も1.5倍以上と高輝度、高効率を実現するEL素子が得られた。

【0091】また、この塗布液8により形成した膜は塗布液6により形成した膜と比べて、光照射によりパターンニング性能もほとんど変化しないことも、光照射前後の接触角の測定から解っている (両者とも水との接触角は、光照射前は70度、光照射後は10度以下の超親水性を示した。)。

【0092】実施例3

下記の塗布用溶液を調製した。

【0093】実施例2で用いた塗布液6 (4 g) に対して、以下の金属塩をそれぞれ 6×10^{-4} mol 量添加した溶液を作製した。

【0094】金属塩

- A. 塩化第二鉄
- B. 硝酸銅3水和物
- C. 塩化コバルト
- D. 硝酸ニッケル
- E. 硝酸マンガン6水和物
- F. 硝酸銀
- G. 乳酸銀
- H. 硝酸ランタン6水和物
- I. 硝酸イットリウム6水和物

- J. 硝酸ホルミウム5水和物
 K. 硝酸マグネシウム6水和物
 L. 硝酸カドミウム4水和物
 M. 硝酸ネオジウム6水和物
 N. 硝酸カルシウム4水和物
 O. 硝酸リチウム
 P. 硝酸ユウロビウム6水和物
 Q. 硝酸エルビウム5水和物
 R. 硝酸セリウム6水和物
 S. テトラクロロ金酸4水和物
 T. ヘキサクロロ白金酸6水和物
 U. 硝酸バリウム
 V. 硝酸ナトリウム
 W. 硝酸ストロンチウム
 X. 硝酸ジルコニウム2水和物
 Y. 硝酸鉛
 Z. 硝酸インジウム3水和物
 AA. 硝酸タリウム
 BB. 硝酸セシウム
 CC. 硝酸カリウム
 DD. 硝酸ルビジウム
 EE. 硝酸パラジウム水和物
 FF. 硝酸亜鉛
 GG. 3塩化オスミウム
 HH. 塩化アルミニウム
 II. 硝酸アルミニウム

中央に12mm幅の帯状にパターニングされたITOガラス基板に洗浄および表面処理を施し、その上に塗布液2にA～JJまでの金属塩を添加した塗布溶液をそれぞれスピコーターにより成膜した。

【0095】これらを、クリーンオープン中150℃で15分間加熱し、乾燥及び焼成することで膜厚50nmの薄膜をそれぞれ形成した。

【0096】続いて、それぞれの膜を、高圧水銀灯（主波長365nm）により照射量5000mjで露光を行った。

【0097】この後、上記露光を行った膜上に上記の塗布液5をスピコーターにより塗布し、100nmの薄膜を形成した。

【0098】最後にITOパターンと直交するように上部電極として、LiFを0.5nm、アルミニウムを150nmマスク蒸着した。

【0099】次にITO電極上部Al電極をアドレス電極として駆動させることにより、発光を観察した。

【0100】表1にA～HHの金属塩を添加して作った素子の100cd発光時の電圧及び発光効率を示す。またRefとして金属塩添加をしなかった素子の発光特性も示す。

【0101】表1からわかるように金属塩の添加により、100cd発光時の印加電圧の低下と発光効率の向上が見てとれるが、その効率向上、印加電圧低下の度合いは添加金属塩の種類によって異なる。特に表1から、溶解時にマイナスイオンとして寄与する、硝酸塩、塩化塩、乳酸塩による傾向の違いは見られないが、プラスイオンとして寄与するそれぞれの金属イオンによって特性向上に大きな差異がみられることが解る。また、表1から、特に発光効率向上及び100cd発光時の印加電圧低減に大きく寄与しているのは、鉄イオン、銅イオンであると考えられる。

【0102】

表1 100cd発光時の電圧及び発光効率

金属塩	電圧(v)	発光効率(lm/W)	金属塩	電圧(v)	発光効率(lm/W)
Ref	6.4	3.8	R	5.4	5.2
A	5.2	6.0	S	6.0	4.3
B	5.1	6.1	T	5.3	5.3
C	5.4	4.9	U	6.1	4.1
D	6.3	4.4	V	6.1	4.0
E	5.8	4.6	W	5.6	5.1
F	6.3	4.2	X	5.8	4.7
G	6.2	4.4	Y	6.1	4.1
H	5.4	4.8	Z	5.9	4.7
I	6.2	4.0	AA	6.3	4.0
J	6.2	4.0	BB	6.4	3.9
K	6.3	3.9	CC	6.4	3.9
L	6.4	3.9	DD	6.4	3.8
M	5.6	4.6	EE	6.3	3.9
N	5.4	5.0	FF	6.0	4.4
O	6.2	4.1	GG	6.2	4.0
P	6.4	3.9	HH	5.6	4.9
Q	6.2	4.1			

【0103】

【発明の効果】本発明によって、製造時のパターンニング容易性と優れた発光特性を兼ね備えたEL素子とその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のEL素子の一例の断面図である。

【図2】実施例1のEL素子の輝度-電圧特性を示すグラフである。

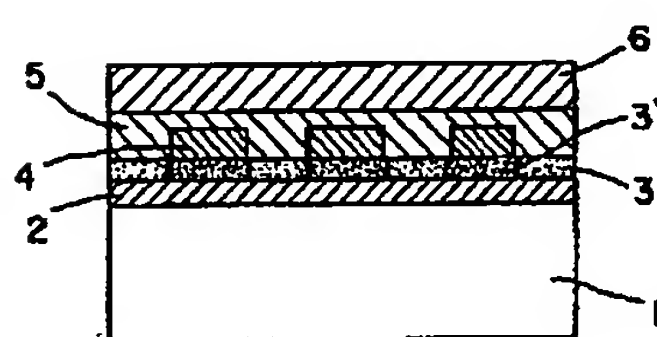
【図3】実施例2のEL素子の輝度-電圧特性を示すグラフである。

【図4】実施例2のEL素子の発光効率-電圧特性を示すグラフである。

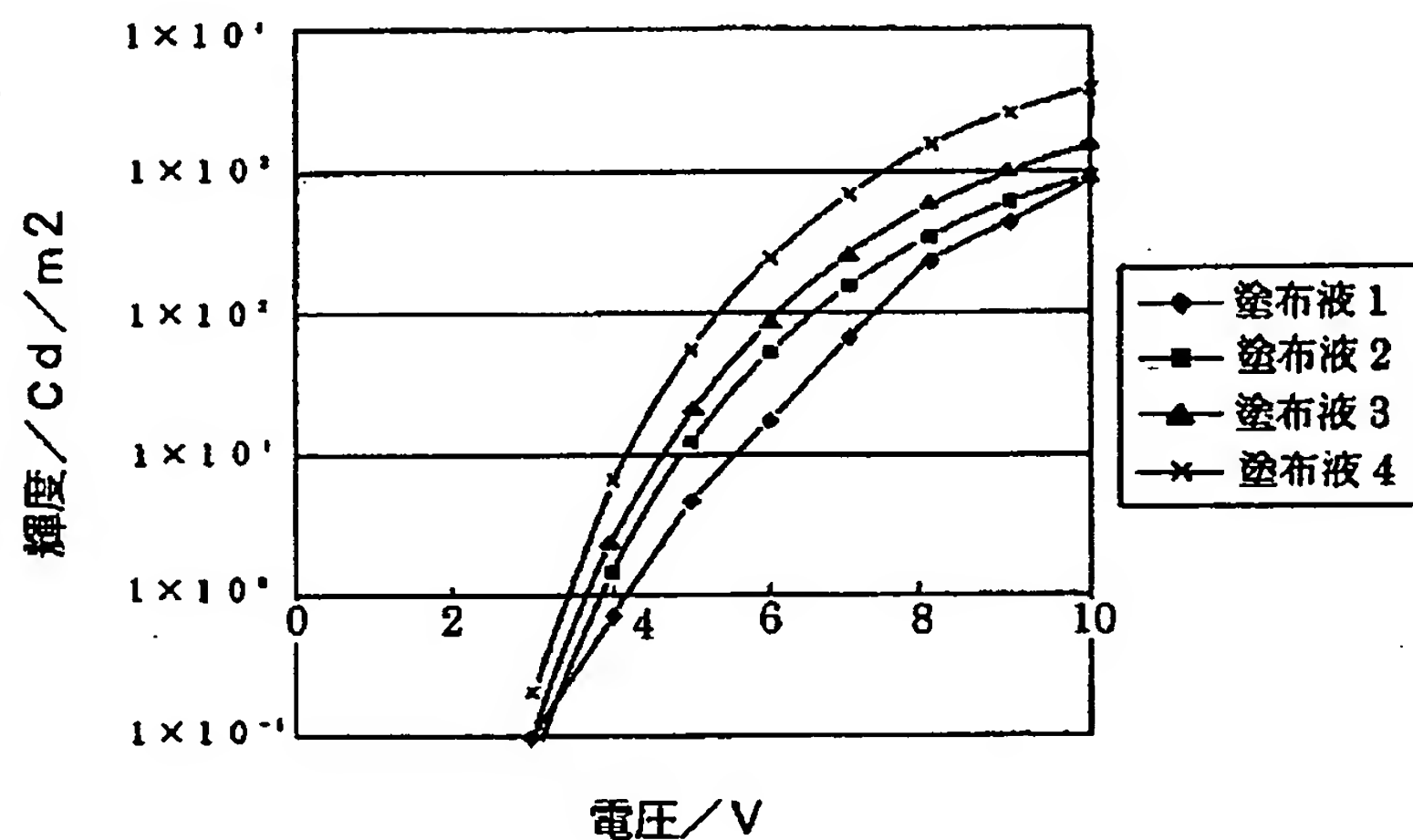
【符号の説明】

- 1 基体
- 2 第1電極
- 3 光触媒含有層
- 3' 光触媒含有層（濡れ性変化部分）
- 4 EL層
- 5 EL層
- 6 第2電極

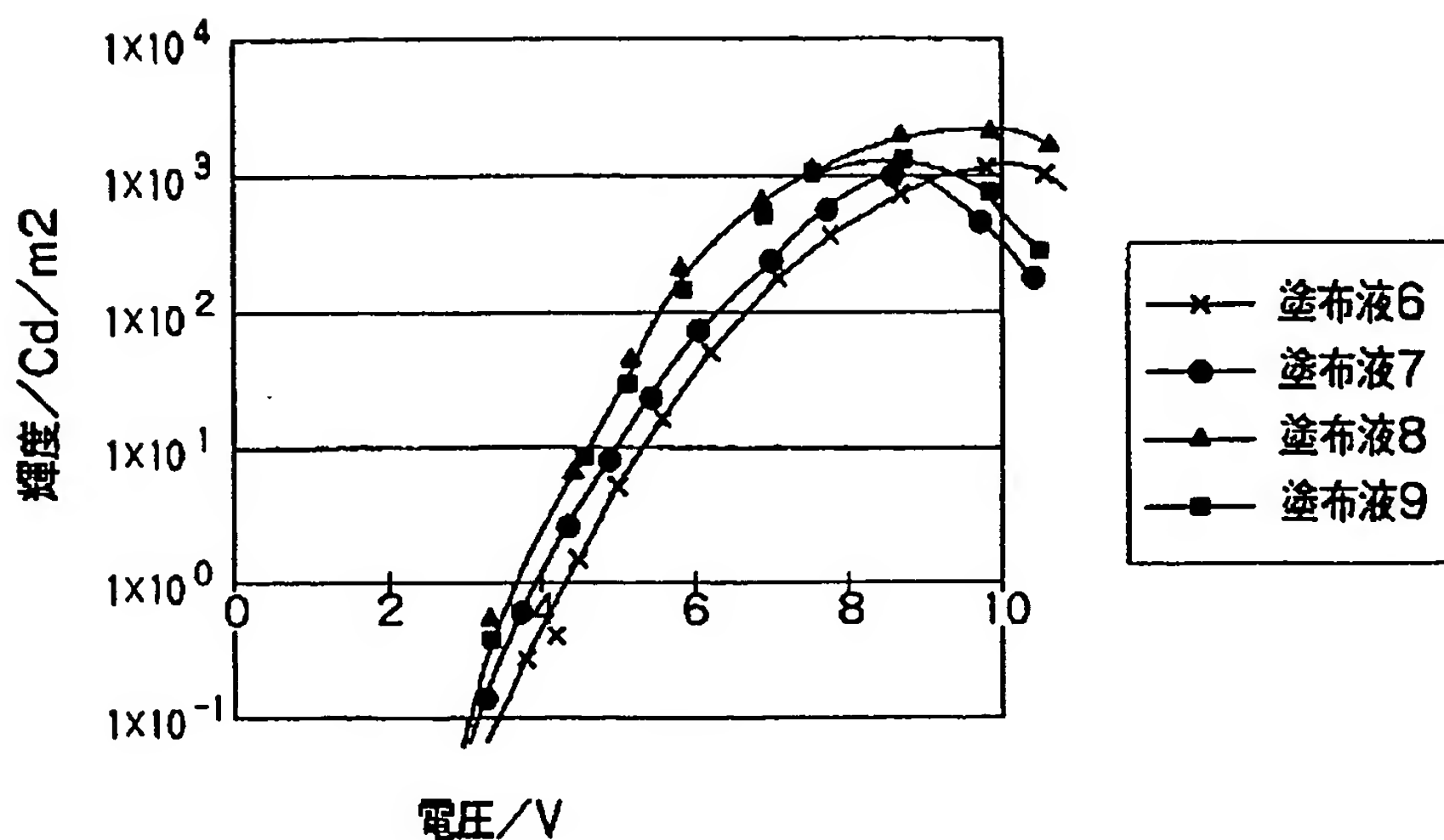
【図1】



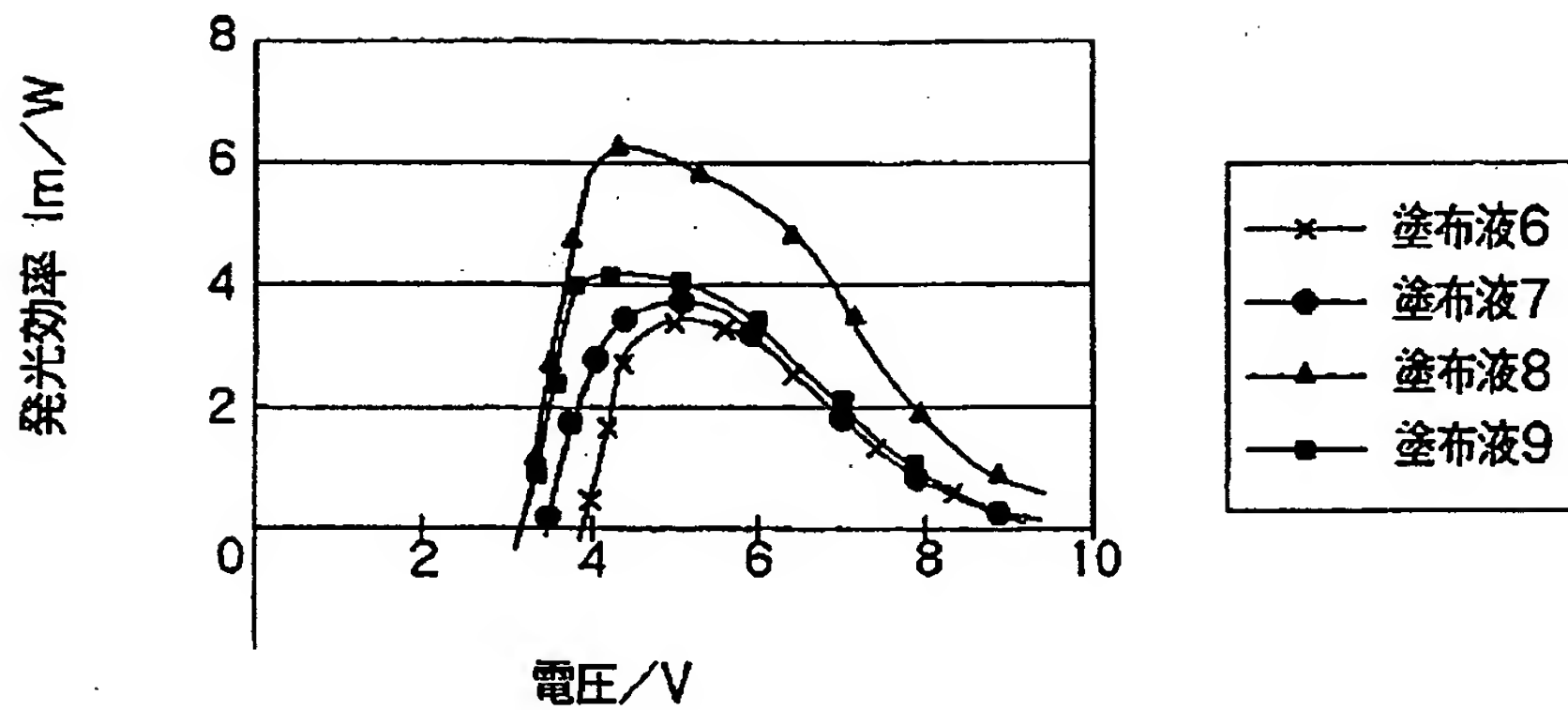
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H05B 33/22

識別記号

F I
H05B 33/22

テームド (参考)
D